

## 华南理工大学

## 2003 攻读硕士学位研究生入学考试试卷

## 物理化学部分(与化工原理合一门课程)

(试题已由葛华才老师整理求解,有错请[告知](#)!)

1. 1mol 水在 100℃、101.325kPa 下正常气化,已知水的正常蒸发焓为 40.64 kJ·mol<sup>-1</sup>,求此过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ 。(15 分)

解:  $Q = \Delta H = n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 1\text{mol} \times 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 40.64\text{kJ}$  (注:若题目未给出蒸发焓,可以不算出数值)

$\Delta S = \Delta H/T = 40.64\text{kJ}/373.15\text{K} = 108.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  (可逆相变过程)

$\Delta G = 0$

$W = -p[V(\text{g}) - V(\text{l})] \approx -pV(\text{g}) = -nRT = -1\text{mol} \times 8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373.15\text{K} = -3103\text{J}$

$\Delta U = Q + W = 40.64\text{kJ} - 3103\text{J} = 37.54\text{kJ}$

2. 已知反应  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

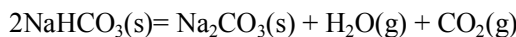
温度为 50℃、100℃时系统的平衡总压分别为 3950Pa、96300Pa。设反应的  $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$  与温度无关,试求:

(1) 计算 50℃时该反应的  $K^\ominus$ 、 $\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus$ 。

(2) 计算该反应的  $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 。

(3) 计算  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  的分解温度。(15 分)

解: (1) 设平衡总压为  $p$ , 则



平衡  $\quad \quad \quad p/2 \quad \quad p/2$

$$K^\ominus = p[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] p[\text{CO}_2(\text{g})] / p^{\ominus 2} = (p / p^\ominus)^2 / 4 = (3950\text{Pa} / 100000\text{Pa})^2 / 4 = 0.0003901$$

$$\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 323.15\text{K} \times \ln(0.0003901) = 21089 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)  $T = 373.15\text{K}$  时,  $K^{\ominus'} = (p' / p^\ominus)^2 / 4 = (96300\text{Pa} / 100000\text{Pa})^2 / 4 = 0.2318$

$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = [RT'T'(T' - T)] \ln (K^{\ominus'} / K^\ominus)$$

$$= [8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373.15\text{K} \times 323.15\text{K} / (373.15\text{K} - 323.15\text{K})] \times \ln(0.2318 / 0.0003901)$$

$$= 128075\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 128.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 若分解温度即为平衡总压  $p = 101325\text{Pa}$  时对应的温度  $T''$ , 此时

$$K^{\ominus''} = (p'' / p^\ominus)^2 / 4 = (101325\text{Pa} / 100000\text{Pa})^2 / 4 = 0.2567$$

利用等压方程  $\ln (K^{\ominus''} / K^\ominus) = (\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus / R)(1/T - 1/T'')$

即  $\ln(0.2567 / 0.0003901) = (128100\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(1/323.15\text{K} - 1/T'')$

$T^* = 374.06\text{K}$

3. 硫酸在常压下与水可形成 3 种水合物，其相图如右。

(1) 指出三个水合物的组成。已知硫酸和

水分子的相对质量分别为 98、18。

(2) 指出各区和三相线的相态和自由度。

(3) 生产过程中用管道输送液态硫酸，若是 98% 的浓硫酸，会不会出现问题？若是 93% 的浓硫酸，又会如何？（15 分）

答：(1) 组成分别为  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{C})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{D})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{E})$ 。

(2) 在常压下，硫酸与水的相图看起来似

乎复杂，实际上很简单，是  $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  固相完全不互溶的相图的组合，因此各区和三相线的相态很容易

确定，自由度为  $F = C - P + 1 = 3 - P$ ，具体相态（ $L$  为液体， $S$  为固体）和自由度数见下表：

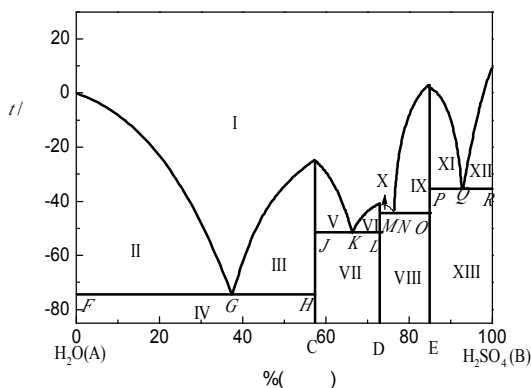
相区	I	II	III	IV	V	VI	VII
相态	$L$	冰+ $L$	$L + C(s)$	冰+ $C(s)$	$C(s) + L$	$L + D(s)$	$C(s) + D(s)$
自由度	2	1	1	1	1	1	1

相区	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
相态	$D(s) + E(s)$	$E(s) + L$	$D(s) + L$	$E(s) + L$	$L + B(s)$	$E(s) + B(s)$
自由度	1	1	1	1	1	1

三相线的相态（ $F=0$ ）

三相线	$FGH$	$JKL$	$MNO$	$PQR$
相态	冰+ $L + C(s)$	$L + C(s) + D(s)$	$L + D(s) + E(s)$	$L + E(s) + B(s)$

(3) 从相图上可知道，98% 的浓硫酸在温度降至  $0^\circ\text{C}$  左右时会产生固体硫酸，影响管道输送，所以冬天时将无法输送。对于 93% 的浓硫酸，其凝固点约  $-35^\circ\text{C}$ ，一般的室温都高于此温度，故用管道输送时将不会因产生固体而堵塞管道的问题。



$\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{SO}_4$  系统的相图

4. 298K 时，已知反应  $2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{Ag}(\text{s})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = -201.88\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.76 \times 10^{-10}$ 。

(1) 将反应设计成电池并计算出该电池的标准电动势。

(2) 计算  $E^\ominus[\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}, \text{Cl}^-]$ 。

(3) 若该电池电动势的温度系数 $(\partial E/\partial T)_p = 1 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 计算该电池反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $Q_r$ 。(15分)

解: (1) 正极:  $2\text{AgCl(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^-$

负极:  $2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} + 2\text{e}^-$

电池:  $\text{Hg(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} | \text{Cl}^-(a) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}$

电动势  $E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = -(-201880 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) / (2 \times 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.046 \text{V}$

(2) 将反应  $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  设计成电池:

正极:  $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$

负极:  $\text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

电池:  $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+ | \text{Cl}^- | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$

$$E^\ominus = RT \ln K^\ominus / zF = RT \ln K_{sp} / zF = E^\ominus[\text{AgCl(s)}/\text{Ag}, \text{Cl}^-] - E^\ominus[\text{Ag}^+/\text{Ag}]$$

$$E^\ominus[\text{AgCl(s)}/\text{Ag}, \text{Cl}^-] = E^\ominus[\text{Ag}^+/\text{Ag}] + RT \ln K_{sp} / zF$$

$$= \{0.799 + 0.05916 \times \ln(1.75 \times 10^{-10})\} \text{V} = 0.222 \text{V}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = zF(\partial E/\partial T)_p = 2 \times 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1} = 19.3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m^\ominus = 298.15 \text{K} \times 19.3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 5754 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + Q_r = -201.88 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 5754 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -196.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 某溶液含有  $\text{NaOH}$  和  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , 浓度均为  $0.0100 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。298.2K 时, 反应经 600s 有 39.0% 的  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  分解; 而在 308.2K 时, 反应经 600s 有 55.0% 的分解。已知该皂化反应为二级反应。

(1) 求反应在两种温度下的速率常数。

(2) 求反应的活化能。

(3) 计算 288.2K 时的速率常数

(4) 计算 288.2K 时 600s 能分解多少? (15分)

解: (1) 反应为  $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

该反应为二级且初浓度相同, 故有  $-\text{d}c_A/\text{d}t = kc_A^2$ ,  $c_A = c_{A0}(1-x)$ ,

积分后得

$$k = (1/t)(1/c_A - 1/c_{A0}) = x/tc_{A0}(1-x)$$

$$298.2\text{K 时}, k = 0.390/[600\text{s} \times 0.0100 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times (1-0.390)] = 0.107 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$308.2\text{K 时}, k' = 0.550/[600\text{s} \times 0.0100 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times (1-0.550)] = 0.204 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) E_a = RTT' \ln(k'/k) / (T' - T)$$

$$= 8.315 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.2\text{K} \times 308.2\text{K} \times \ln(0.204/0.107) / (308.2\text{K} - 298.2\text{K})$$

$$= 49.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 288.2K 时的速率常数  $k''$ :

$$\ln(k''/k) = E_a(T'' - T) / RTT''$$

$$\ln(K''/0.107 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 49300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times (288.2 \text{ K} - 298.2 \text{ K})$$

$$/(8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.2 \text{ K} \times 288.2 \text{ K})$$

$$K'' = 0.0537 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(4) x = 1/(1 + 1/kt_{A0}) = 1/[1 + 1/(0.0537 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \times 600 \text{ s} \times 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})] = 0.244 = 24.4\%$$

6. 某液体的表面张力与温度的关系如下:

$$\gamma/(10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) = 21.50 - 0.086(t/^{\circ}\text{C})$$

今将该液体在  $80^{\circ}\text{C}$  及  $101325 \text{ Pa}$  下等温可逆分散成球形小液滴, 计算:

(1) 小液滴半径为  $1.00 \times 10^{-7} \text{ m}$  时的附加压力。

(2) 该小液滴的饱和蒸气压。

(3) 若将半径为  $1.00 \times 10^{-7} \text{ m}$  的毛细管插入该液体中, 已知润湿角  $\theta$  为  $20^{\circ}$ , 则管中液面将上升多少?

已知  $80^{\circ}\text{C}$  及  $101325 \text{ Pa}$  时该液体的密度为  $882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 摩尔质量为  $74 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 不考虑分散度对表面张力的影响。(15 分)

解: (1)  $80^{\circ}\text{C}$  时的表面张力  $\gamma/(10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) = 21.50 - 0.086 \times 80 = 14.62$

$$\Delta p = 2\gamma/r = 2 \times 14.62 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} / 1.00 \times 10^{-7} \text{ m} = 2.924 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(2) 由开尔文公式  $RT \ln(p_r/p) = 2\gamma M/\rho r$

$$8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 353.15 \text{ K} \times \ln(p_r/101325 \text{ Pa})$$

$$= 2 \times 14.62 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 74 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} / (882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 1.00 \times 10^{-7} \text{ m})$$

$$p_r = 102175 \text{ Pa}$$

(3)  $\Delta p = 2\gamma/r = 2\gamma \cos \theta / r' = \rho g h$

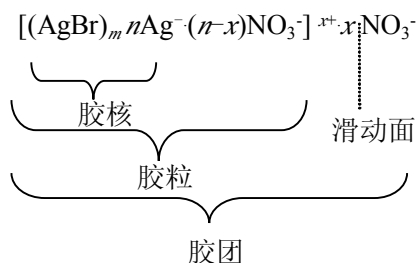
$$h = 2\gamma \cos \theta / \rho g r' = 2 \times 14.62 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times \cos 20^{\circ} / (882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 1.00 \times 10^{-7} \text{ m})$$

$$= 31.8 \text{ m}$$

7 (1)  $10 \text{ cm}^3$ 、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  溶液, 缓慢地滴加到  $60 \text{ cm}^3$ 、 $0.003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KBr}$  溶液中, 可制得  $\text{AgBr}$  溶胶, 写出其胶团结构的表示式, 并指出该溶胶的电泳方向。

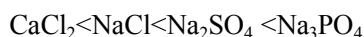
(2) 对上溶胶, 比较加入电解质  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的聚沉能力 (10 分)

解: (1) 该系统  $\text{AgNO}_3$  过量, 起稳定剂作用, 其胶团结构如下:



胶粒带正电, 电泳时往正极移动。

(2) 胶粒带正电, 加入电解质起聚沉作用的主要是负离子的价态, 价态越高, 聚沉能力越强; 对相同价态的负离子, 正离子起消弱聚沉作用, 且价态越高, 消弱作用越强, 所以聚沉能力如下:



## 华南理工大学

## 2003 攻读硕士学位研究生入学考试试卷

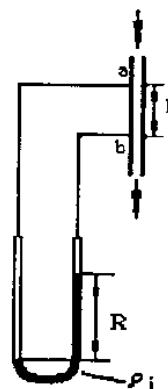
科目名称: 化工原理

适用专业: 纸浆造纸工程、制糖工程、环境工程

## 一. 填空(在括号内填入适当的文字)(40 分)

1. 流量计安装时, 孔板流量计可以在( )方向安装, 转子流量计( )方向安装, 流体流动方向应取( )。

2. 图示, 流体在园管中自上而下流动, 通过  $l$  段的摩擦阻力损失为  $h_{f,ab}$ , 压强差为  $\Delta p_{ab}$ , 指示液高度为  $R_1$ , 若流量及其他条件都不变, 使流体自下而上流动通过该  $l$  段, 则改变流动方向后的阻力损失  $h_{f,ba}$  与改变前  $h_{f,ab}$  的关系为( ), 改变后的压强差  $\Delta p_{ba}$  与改变前的  $\Delta p_{ab}$  关系为( )。改变前  $R_1$  与改变后  $R_2$  ( )。



3. 当流体的温度升高时, 离心泵的安装高度( ); 流量不变, 当吸入管的管径减少时, 离心泵的安装高度( )。

4. 固体颗粒在一长方体的沉降室中沉降, 沉降过程符合 stocks 定律; 气体的处理量不变, 若在沉降室的  $1/2$  高度处加一与沉降面积相同的隔板, 此时该沉降室能沉降最小颗粒的直径是原来的( )倍。

5. 一台转筒真空过滤机, 其他条件不变,

提高真空度, 不利于提高生产能力( );

提高悬浮液的温度, 有利于提高生产能力( );

增加浸没度, 有利于提高生产能力( );

6. 为了减少保温瓶的热损失,

在瓶胆的夹层中抽真空是为了减少( )形式的热损失;

在瓶胆的夹层中镀水银是为了减少( )形式的热损失;

7. 在大容器内饱和液体沸腾时, 影响沸腾状态的主要因素是( ); 工业生产中一般总是设法液体沸腾控制在( )状态下操作。

8. 理想物系, 平衡时测得气相组成是液相组成的两倍。若将含轻组分 50% 的该物系进行平衡蒸馏分离, 控制液化率 50%, 分离后馏出物轻组分浓度是原料含轻组分浓度的( )倍。

9. 蒸馏是利用各组分的( )不同特性实现分离的。精馏是通过多次的( )和( )的过程分离混合物。

10. 吸收操作时, 吸收塔总压增加一倍, 相平衡常数  $m$  ( )倍, 增加压力对吸收操作( ); 吸收塔温度增加, 相平衡常数  $m$  ( ), 增加温度对吸收操作( )。

11. 假定吸收系统的相平衡常数  $m$  为零, 填料高度及其他条件不变, 若增加气体流量, 吸收率将变( )。

12. 影响恒速干燥速率的主要因素是( )

影响降速干燥速率的主要因素是( )

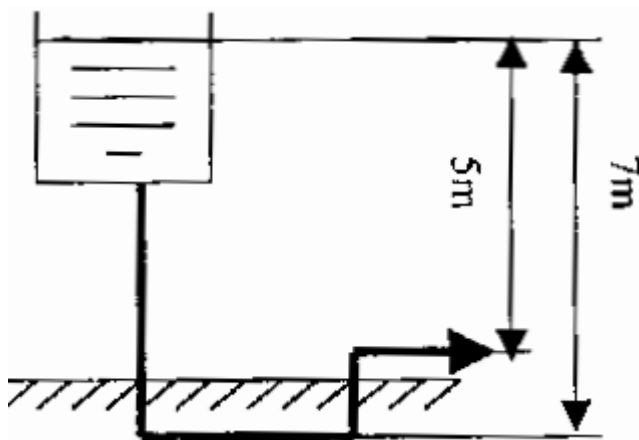
13. 恒速干燥过程中, 如果其他条件不变, 空气的相对湿度增大, 干燥速率将( ); 空气的相对湿度达到饱和, 干燥速率将为( ), 写出作为以上分析依据的表达式( )。

二. (15 分)有一输水系统如图所示, 管子规格为  $\Phi 48 \times 4$ , 已知管路阻力(直管和局部阻力)损失为:

$$\sum h_f = 3.2 \frac{u^2}{2g}$$

试求: (1)该体系的流量;

(2)若欲使流量增大 20%, 水箱的高度应增加多少米? (设摩擦阻力系数不变)



三. (13 分)已知泵特性方程为  $H_c = 20 - 2V^2$  (m), 其中  $V$ ——体积流量,  $m^3/min$ , 单泵的流量为  $1m^3/min$ , 两敞口容器的液面高差为 10m, 试问当流量为  $1.5m^3/min$  时, 采用两泵串联还是并联操作, 才能满足输送要求? 设阻力系数为常数。

四. (12 分)有一转筒过滤机, 转速为 2 分钟转一周, 生产能力为  $4m^3/h$ , 现将生产能力增大到  $5m^3/h$ , 试问转速应增加到多少? 滤饼厚度为原来的多少倍?

五. (15 分)一列管式换热器, 壳程  $120^\circ C$  的蒸汽冷凝放热, 将管程中  $20^\circ C$  的空气加热到  $80^\circ C$ , 若将该换热器改为双管程, 其他条件不变, 设空气作完全湍流, 物性随温度的变化可忽略, 此时空气的出口温度为多少?

六. (15 分)一常压操作的精馏塔用来分离苯和甲苯的混合物, 已知进料中含苯 0.5(摩尔分率, 下同), 泡点进料。塔顶产品组成为 0.9, 塔底产品组成为 0.03, 塔顶为一个分凝器和一个全凝器, 泡点回流, 系统的平均相对挥发度为 2, 回流比是最小回流比的 2 倍, 试求:

(1)精馏段操作线方程。

(2)离开塔顶第一块理论板的上升蒸汽组成。

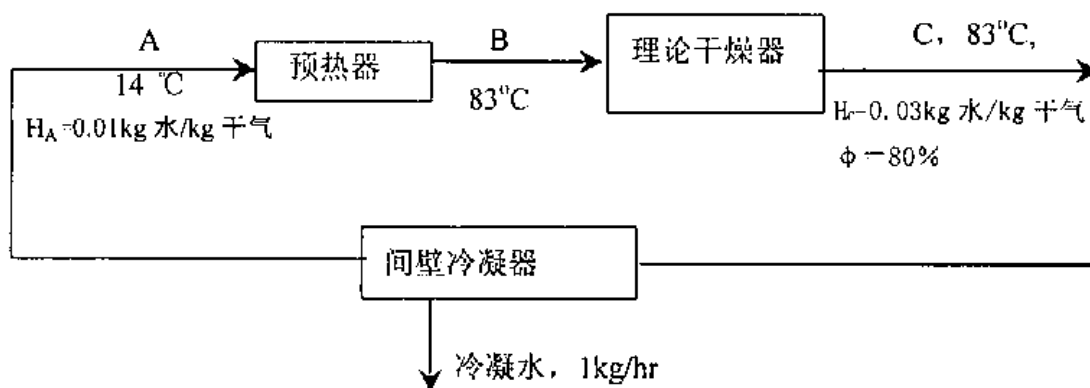
七. (15 分)在逆流操作的吸收塔中, 用清水吸收氨——空气混合气中的氨, 混合气进塔时氨的浓度  $Y_1 = 0.01$  (摩尔比), 吸收率 90%, 操作压力 760mmHg, 溶液为稀溶液, 系统平衡关系服从拉乌尔定律, 操作

温度下,氨在水溶液的饱和蒸汽压力为 684mmHg,传质单元高度为 0.5 米,试求:

- (1)最小单位吸收剂用量。
- (2)当吸收剂用量为最小用量的 2 倍时,填料层的高度为多少米?
- (3)出口液体的浓度为多少?

八. (10 分)已知一个干燥系统的操作示意图如下:

- (1) 在 I—H 图中画出过程示意图
- (2) 求循环空气量  $L$



九. (15 分)料组成  $x_t = 0.2$ , 以饱和蒸汽状态自精馏塔底部进料, 塔底不再设再沸器,  $x_p = 0.95$ ,  $x_n = 0.11$ , 平均相对挥发度为 2.5。

$x_p$

试求: (1)操作线方程

(2)若离开第一块板的实际液相组成为 0.85, 则塔顶第一块板以气相表示的单板效率为多少?